

**MANUFACTURE OF COMPOSITE OXIDE THIN FILM**

Patent Number: JP6053143  
Publication date: 1994-02-25  
Inventor(s): KANZAWA AKIRA  
Applicant(s): ROHM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP6053143  
Application Number: JP19920203510 19920730  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/205  
EC Classification:  
Equivalents: JP3212700B2

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To form a composite oxide thin film of good quality and uniform thickness regardless of a shape of a foundation.

**CONSTITUTION:**In a manufacturing method of a PZT thin film 28 provided to an upper surface of a silicon oxide film, a precursor is generated through hydrolysis and paly condensation of diisopropoxylead, terapropoxytitanium and tetraisopropoxyzirconium which flow into a reaction chamber together with vapor by using a CVD device 2 and then the precursor is deposited on a substrate heated to 650 deg.C to form the crystalline PZT thin film 28.

Data supplied from the esp@cenet database - l2

(11)特許出願公開番号

特開平6-53143

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

### 技術表示箇所

H 0 1 L 21/205

// H O I L 41/24

9274-4M

H O 1 L 41/ 22

$$Z$$

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-203510

(22)出願日 平成4年(1992)7月30日

(71)出題人 000116024

ローム株式会社

京都府京都市右京区西院溝崎町21番地

(72) 發明者 神澤 公

京都府京都市右京区西院溝崎町21番地 口  
一ム株式会社内

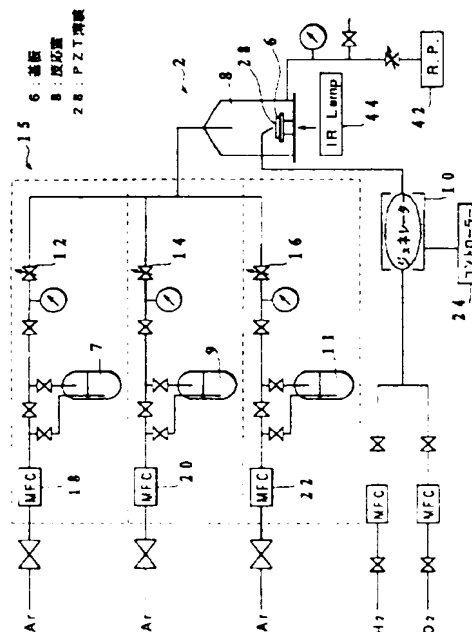
(74)代理人 弁理士 古谷 栄男 (外2名)

(54)【発明の名称】 複合酸化物薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 膜質において優れた複合酸化物薄膜を形成するとともに下地の形状にかかわらず均一な膜厚を得ることができる製造方法を提供する。

【構成】 シリコン酸化膜の上面に設けられるPZT薄膜28の製造方法において、CVD装置2を用いて、反応室内に流入したジイソプロポキシ鉛、テトラプロポキシチタン、テトライソプロポキシジルコニウムを水蒸気とともに加水重縮合反応により前駆体物質を生成させた後、前駆体物質を650℃に加熱された基板上に堆積させ、結晶性PZT薄膜28を形成する。



【0015】このようなPZT薄膜40は膜厚が均一でない為、PZT薄膜が有する強誘電性 例えば残留分極性や分極反転性が不均一となり半導体装置に利用することが困難であった。

【0016】よって、本発明は、上記の問題点を解決し、膜質において優れた複合酸化物薄膜を形成するとともに下地の形状にかかわらず均一な膜厚を得ることができる製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る複合酸化物薄膜の製造方法では、希望の金属成分を有する複数のアルコキシド溶液に対して気相中で加水分解・重縮合反応を起こさせ、前駆体物質を生成させた後、基板上面に前記前駆体物質を堆積させることを特徴としている。

【0018】

【作用】請求項1に係る複合酸化物薄膜の製造方法では、希望の金属成分を有する複数のアルコキシド溶液に対して気相中で加水分解・重縮合反応を起こさせ、前駆体物質を生成するようにしている。

【0019】従って、高分子の前駆体物質を得ることができる。

【0020】また、基板上面に前記前駆体物質を堆積させるようにしている。

【0021】従って、下地の形状にかかわらず前記前駆体物質は均等に堆積する。

【0022】

【実施例】本発明の一実施例による複合酸化物薄膜の製造方法として、シリコン基板上に設けられたシリコン熱酸化膜の上面に複合酸化物薄膜であるPZT薄膜を形成する場合について以下に説明する。

【0023】図1に概念的に示したCVD装置2を用いて製造される。図2に示すように、基板上面にシリコン酸化膜4が設けられた基板6が準備される。この基板6は、CVD装置2に図1の様にセットされる。

【0024】次に、恒温槽15内で一定温度に保持された鉛のアルコキシドであるジイソプロポキシ鉛溶液7、チタンのアルコキシドであるテトラプロポキシチタン溶液9、ジルコニウムのアルコキシドであるテトライソプロポキシジルコニウム溶液11をソース原料として、反応室8内に加温しながらアルゴンガスにより送り込む。同時に、スチームジェネレーター10により水蒸気を生成し反応室8へ送付する。この際、バルブ12、14、16を用いてPb、Zr、Tiの組成比がPb:Zr:Ti=1:0.58:0.48となるように各ソース原料の流量を調整する。また、各アルゴンガスの流量はMFC(Mass Flow Controller)18、20、22によりそれぞれ調整することができる。また、水蒸気の量は、ソース原料の換算酸化物量を総計したのに対して5~7G量になるようにコントローラー24により調整する。

【0025】一方 Rotary Pump(P.R.)42により1~10Torr程度に減圧された反応室8内で、気体として流入した各ソース原料は水蒸気とともに、加水重縮合反応を起こし、前駆体物質を気層中内で生成する。その後、IRランプ26により650℃に加熱された基板上面に前駆体物質が堆積し、結晶性PZT薄膜28が形成される。

【0026】上記の様に形成されたPZT薄膜28は膜厚100nmで均一で均質な膜質となった。

【0027】また 上記の様なPZT薄膜の形成方法においては、ゾル・ゲル法による製造工程中の下地との反応性、例えば鉛のシリコン酸化膜への拡散を抑えることができる。

【0028】上記の実施例では、基板上面としてシリコン基板上面に酸化膜を施した後PZT結晶を堆積させるようにしているが、他の下地にも堆積することができる。例えば、シリコン基板に直接PZT結晶を堆積させてもよい。また、シリコン基板上面の酸化膜の上面にさらに白金層を設けた後、PZT結晶を堆積させてもよい。

【0029】

【発明の効果】請求項1に係る複合酸化物薄膜の製造方法では、希望の金属成分を有する複数のアルコキシドに対して気相中で加水分解・重縮合反応を起こさせ、前駆体物質を生成するようにしている。

【0030】従って、高分子の前駆体物質を得ることができるから、均一に良質な結晶を有する複合酸化物薄膜を成膜することができる。

【0031】また、基板上面に前記前駆体物質を堆積させるようにしている。

【0032】従って、下地の形状にかかわらず前記前駆体物質は均等に堆積し、均一な膜厚の複合酸化物薄膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による複合酸化物薄膜の製造方法に使用されるCVD装置の概要図である。

【図2】CVD装置にセットされる基板の断面略図である。

【図3】従来のMOCVD法による複合酸化物薄膜の製造に使用されたCVD装置の概要図である。

【図4】従来のゾル・ゲル法による複合酸化物薄膜の製造方法を示す為の断面略図である。

【図5】ゾル・ゲル法による複合酸化物薄膜の製造方法の欠点を示す為の断面略図である。

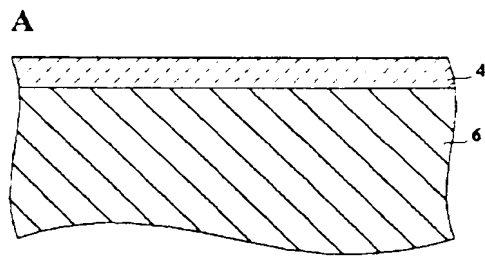
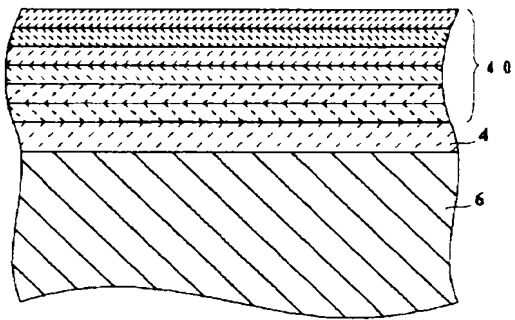
【符号の説明】

8・・・反応室

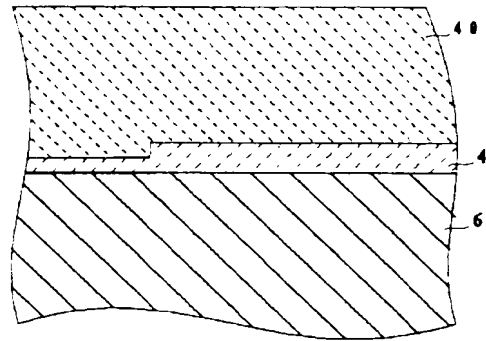
6・・・基板

28・・・PZT薄膜

【図4】

**B**

【図5】



(117018C)

Teilübersetzung

(Offenlegung)

Entgegenhaltung 3:

JP Pat.-Offenlegung Nr. 07-243019 vom 19.09.1995

Anmeldung Nr. 06-037050 vom 08.03.1994

Anmelder: Toppan Insatsu K.K., Tokyo, Japan

Titel: Keramik-beschichteter Film, sowie Verfahren und  
Vorrichtung zur Herstellung eines keramik-  
beschichteten Films

Patentansprüche:

1. Keramik-beschichteter Film, beschichtet mit einem keramischen Dünnsfilm aus einem Metall oder einer Metallverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Oberfläche eines hochmolekularen Filmsubstrats (2) eine haftermittelnde Schicht (3), in der ein Metall oder eine Metallverbindung anwesend ist, welche(s) durch Umsetzung mit adsorbierten Molekülen, welche polare Moleküle sind, im Diffusionszustand gebildet ist, und ein keramischer Dünnsfilm (4) aus Metall und Metallverbindung in dieser Reihenfolge aufeinander geschichtet sind.

2. Keramik-beschichteter Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den polaren Molekülen um Wassermoleküle handelt.

.....

6. Verfahren zur Herstellung eines keramik-beschichteten Films durch Beschichtung mit einem keramischen Dünnsfilm aus einem Metall oder einer Metallverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Oberfläche eines hochmolekularen Filmsubstrats (2) eine absorbierte Molekülschicht aus polaren Molekülen erzeugt wird, und daß auf der adsorbierten Molekülschicht ein keramischer Dünnsfilm (4) aus einem Metall und einer Metallverbindung gebildet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den polaren Molekülen um Wassermoleküle handelt.

Ausführliche Erläuterung der Erfindung (Auszug):

.....

[0038]

Tabelle 1

|                     | Adsorbierte Moleküle            | Zahl feiner Löcher (/mm <sup>2</sup> ) | Sauerstoffdurchlässigkeit (cc/m <sup>2</sup> /day) | Haftfähigkeit (*) |
|---------------------|---------------------------------|--|--|-------------------|
| Ausführungsbeispiel | Wassermoleküle                  | 19                                     | 0.5  | ◎                 |
|                     | Ammoniak                        | 20                                     | 0.5  | ◎                 |
|                     | Isopropylalkohol                | 17                                     | 0.4  | ◎                 |
|                     | Stickstoff-Wasserstoff-Moleküle | 19                                     | 0.5  | ◎                 |
| Vergleichsbeispiel  | Keine                           | 72                                     | 0.7  | ○                 |

\* Die Haftfähigkeit wurde durch Adhäsionsprüfung mittels eines

Klebestreifens bewertet. ◎: gut      ○: geringe Ablösung

.....